

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128528

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C01G 3/00
 C01G 1/00
 C23C 14/08
 H01B 12/06
 H01B 13/00
 H01L 39/24

(21)Application number : 10-295485

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 16.10.1998

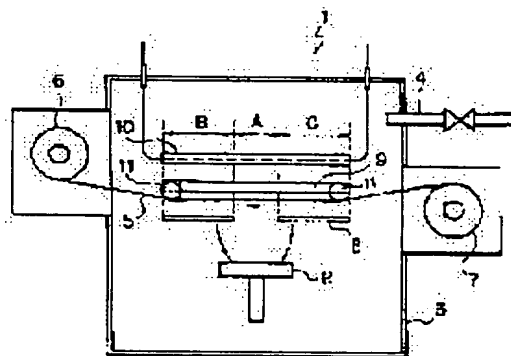
(72)Inventor : YAMAZAKI MUTSUKI
 YOSHINO HISASHI

(54) PRODUCTION OF SUPERCONDUCTING THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a superconducting thin film, by which the superconducting thin film is stably and continuously formed on a substrate, e.g. a long substrate.

SOLUTION: An oxide superconducting thin film is formed on the surface of a substrate 5 which is heated to a prescribed temp. in a vapor deposition zone A while parallelly moving the substrate 5 so as to pass through the vapor deposition zone A. The substrate 5 to be parallelly moved is supported by bringing it into contact with supporting members 11 which are provided at the outside of the vapor deposition zone A and is heated with non-contact by the radiant heat from a heating member 9 heated by a heater 10. The supporting members 11 are heated in the temp. range from 0.5 times to 1.3 times of the temp. of the substrate at the time of vapor deposition. Further, at the pre-heating zone B, before the substrate reaches the film forming zone A, the substrate is heated to the temp. range from 0.8 times to 1.3 times of the temp. of the substrate at the time of vapor deposition. Moreover, at the post-heating zone C, after passing through the vapor deposition zone A, the temp. of the substrate 5 is kept in the range from 0.4 times to 0.9 times of the temp. of the substrate at the time of vapor deposition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2963901

[Date of registration] 06.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128528

(P2000-128528A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 0 1 G 3/00	Z A A	C 0 1 G 3/00	Z A A 4 G 0 4 7
1/00		1/00	S 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08	Z A A	C 2 3 C 14/08	Z A A L 4 M 1 1 3
H 0 1 B 12/06	Z A A	H 0 1 B 12/06	Z A A 5 G 3 2 1
13/00	5 6 5	13/00	5 6 5 D

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-295485

(22) 出願日 平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 山崎 六月

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 芳野 久士

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

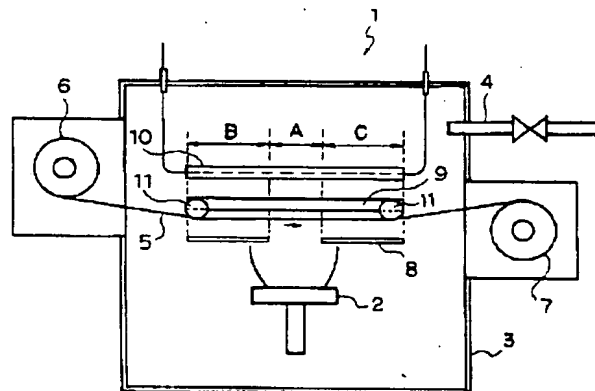
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超電導薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 例えば長尺な基板に超電導薄膜を連続的にかつ安定して成膜することを可能にする。

【解決手段】 蒸着領域Aを通過するように基板5を平行移動させつつ、蒸着領域A内で所定の温度に加熱された基板5の表面に酸化物超電導体薄膜を成膜する。平行移動させる基板5は、蒸着領域A外に設けた支持部材11と接触させて支持すると共に、ヒータ10により加熱された加熱部材9からの輻射熱により非接触で加熱する。支持部材11は蒸着時の基板温度の0.5倍以上1.3倍以下の温度に加熱する。また、成膜領域Aに到達する以前の基板5を、予備加熱領域Bにおいて蒸着時の基板温度の0.8倍以上1.3倍以下の温度に加熱する。さらに、蒸着領域Cを通過した後の基板5の温度を、後加熱領域Cにおいて蒸着時の基板温度の0.4倍以上0.9倍以下の温度に保持する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜するにあたり、前記平行移動させる基体を、前記成膜領域外に設けた支持部材と接触させて支持すると共に、ヒータにより加熱された加熱部材からの輻射熱により非接触で加熱することを特徴とする超電導薄膜の製造方法。

【請求項 2】 成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜するにあたり、前記平行移動させる基体を、前記成膜領域外に設けられ、かつ前記成膜領域内における前記基体の温度の 0.5 倍以上 1.3 倍以下の温度に加熱された支持部材に接触させて支持すると共に、前記成膜領域内において前記基体を非接触で加熱することを特徴とする超電導薄膜の製造方法。

【請求項 3】 成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜するにあたり、前記成膜領域に到達する以前の前記基体を、前記基体の移動速度と前記成膜領域を通過するのに要する時間との積によって決まる距離の 0.5 倍以上 20 倍以下の予備加熱領域において、前記成膜領域内における前記基体の温度の 0.8 倍以上 1.3 倍以下の温度に加熱することを特徴とする超電導薄膜の製造方法。

【請求項 4】 成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜するにあたり、前記成膜領域を通過した後の前記基体の温度を、前記基体の移動速度と前記成膜領域を通過するのに要する時間との積によって決まる距離の 0.5 倍以上 20 倍以下の後加熱領域において、前記成膜領域内における前記基体の温度の 0.4 倍以上 0.9 倍以下の温度に保持することを特徴とする超電導薄膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項記載の超電導薄膜の製造方法において、前記成膜領域を通過した後の前記基体を、前記成膜領域の 2 倍以上 100 倍以下の酸素分圧を有する雰囲気中に保持された領域を通過させることを特徴とする超電導薄膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項記載の超電導薄膜の製造方法において、前記成膜領域を通過した後の前記基体を、高周波電力、マイクロ波電力および直流電力から選ばれる少なくとも 1 つにより活性化された酸素が供給される領域を通過させることを特徴とする超電導薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平行移動させた基

体に連続的に超電導薄膜を成膜する超電導薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化物超電導体は、大電流を流してもロスがほとんどなく、また高周波電流に対する電気抵抗が非常に小さいなどの特性を有することから、超電導部材や超電導デバイスなどの材料として有望視されている。酸化物超電導体はセラミックス材料特有の加工が難しいという性質を有するため、基板上に成膜して使用することが試みられている。

【0003】 酸化物超電導体薄膜を成膜する方法としては、CVD 法、真空蒸着法、スパッタリング法などが広く用いられている。これらの方法では、蒸気圧の異なる複数の元素からなる化合物薄膜を得ようとするとき、膜組成を所望の組成に合わせるための制御装置を用いる必要がある。一方、このような装置がなくとも所望組成の膜が得られる成膜方法としては、レーザー蒸着法（レーザーアブレーション法）が知られている。

【0004】 レーザー蒸着法は、波長の短い紫外域のレーザーをターゲットと呼ばれる固体原料に照射してターゲット材料を蒸発させ、この蒸発粒子を基板上に被着させて目的の膜を成膜する方法である。通常の結合力の強い物質であっても、300nm 以下の波長の光を当てると、結合に関わる電子が励起されて結合が切れるため、高融点物質であっても蒸発させることができる。また、蒸発粒子は高い運動エネルギーを持ち、例えば 1Torr 程度の高い圧力まで反応ガスを導入して成膜しても、その運動エネルギーはあまり失われることがない。従って、酸化物などの化合物の薄膜を良好に形成することができる。

【0005】 しかし、レーザー蒸着法は蒸着領域が狭いという課題を有している。すなわち、蒸発を起すためには、あるしきい値以上のフルエンスが必要であるため、レーザーをレンズなどで集光してターゲットに照射しており、これにより蒸発させる領域は狭くならざるを得ない。従って、広い面積の薄膜を得ることができないという不具合があった。

【0006】 このような点に対しては複数のレーザーを用いるなどの方法が検討されており、これにより帯状の蒸着領域を形成し、この蒸着領域を通過させることで大面積基板への成膜も可能になりつつある。特に、細長い基板や長尺のテープ状基板に連続的に成膜する場合には、むしろ帯状の蒸着領域を形成するレーザー蒸着法は適した方法といえる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上述したようなレーザー蒸着法を用いて、平行移動する基板に酸化物超電導体薄膜を成膜することが原理的には可能であるものの、これまで移動させながら高温に加熱した長尺基板などに酸化物超電導体薄膜を連続的に成膜した部材を、工業的に生産した例はない。

【0008】酸化物超電導薄膜を成膜する際には、高い酸素圧中で高い温度まで基板を加熱する必要があるが、通常の成膜に適用されてきた加熱方法で移動する基板を良好に加熱することはできない。すなわち、連続的に移動する基板の少なくとも蒸着される部分が必要な温度に加熱されているためには、基板全体をその温度とすることが最も簡単であるが、高い酸素圧中で全体を加熱すると装置の駆動系などに支障をきたすという問題がある。さらに、径時変化を示す基板では、そのような全体加熱を適用することはできない。

【0009】このように、従来の成膜方法では高温に加熱された基板を平行移動させながら特性の良好な超電導薄膜を連続的に作製することはできなかった。

【0010】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、例えば長尺な基板に超電導薄膜を連続的にかつ安定して成膜することを可能にした超電導薄膜の製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明における第1の超電導薄膜の製造方法は、請求項1に記載したように、成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜するにあたり、前記平行移動させる基体を、前記成膜領域外に設けた支持部材と接触させて支持すると共に、ヒータにより加熱された加熱部材からの輻射熱により非接触で加熱することを特徴としている。

【0012】本発明における第2の超電導薄膜の製造方法は、請求項2に記載したように、成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜するにあたり、前記平行移動させる基体を、前記成膜領域外に設けられ、かつ前記成膜領域内における前記基体の温度の0.5倍以上1.3倍以下の温度に加熱された支持部材に接触させて支持すると共に、前記成膜領域内において前記基体を非接触で加熱することを特徴としている。

【0013】本発明における第3の超電導薄膜の製造方法は、請求項3に記載したように、成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜するにあたり、前記成膜領域に到達する以前の前記基体を、前記基体の移動速度と前記成膜領域を通過するのに要する時間との積によって決まる距離の0.5倍以上20倍以下の予備加熱領域において、前記成膜領域内における前記基体の温度の0.8倍以上1.3倍以下の温度に加熱することを特徴としている。

【0014】本発明における第4の超電導薄膜の製造方法は、請求項4に記載したように、成膜領域を通過するように基体を平行移動させつつ、前記成膜領域内で所定の温度に加熱された前記基体の表面に超電導薄膜を成膜

するにあたり、前記成膜領域を通過した後の前記基体の温度を、前記基体の移動速度と前記成膜領域を通過するのに要する時間との積によって決まる距離の0.5倍以上20倍以下の後加熱領域において、前記成膜領域内における前記基体の温度の0.4倍以上0.9倍以下の温度に保持することを特徴としている。

【0015】本発明の超電導薄膜の製造方法においては、例えば請求項5に記載したように、成膜領域を通過した後の基体を、成膜領域の2倍以上100倍以下の酸素分圧を有する雰囲気中に保たれた領域を通過させることが、あるいは請求項6に記載したように、成膜領域を通過した後の基体を、高周波電力、マイクロ波電力および直流電力から選ばれる少なくとも1つにより活性化された酸素が供給される領域を通過させることが好ましい。

【0016】本発明の超電導薄膜の製造方法においては、ヒータにより加熱された加熱部材からの輻射熱によって、成膜領域内の基体を被接触で加熱している。これによって、平行移動させる基板の温度を安定にかつ均一に保つことができる。またこの際に、成膜領域外に設けられた支持部材を成膜領域内における基体の温度の0.5倍以上1.3倍以下の温度に加熱し、この加熱された支持部材に接触させて支持することによって、基体自体による熱の逃げを抑制することができる。従って、基体の温度を安定して保つことが可能となる。

【0017】また、成膜領域に到達する以前の前記基体を予備加熱する領域を設けることによって、成膜領域内の基体温度をより安定に保つことができる。さらに、成膜領域を通過した後の基体温度を保つ後加熱領域を設けることによって、例えば酸化物超電導薄膜などの超電導特性を向上させることができる。

【0018】これらによって、例えば長尺な基体に良質な超電導薄膜を連続的にかつ安定して成膜することが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照して説明する。

【0020】図1は本発明の超電導薄膜の製造方法を、レーザー蒸着（レーザーアブレーション）を利用した超電導薄膜の成膜装置に適用した一実施形態の概略構成を示す図である。ここで、本発明の超電導薄膜の製造方法に適用する成膜法は、特に限定されるものではないが、物理蒸着法が適しており、特に固体原料をレーザーエネルギーにより蒸発させる方法（レーザー蒸着法）が最適である。

【0021】前述したように、レーザー蒸着法はいかなる高融点物質であろうと蒸発させることができ、その速度が速いという特徴を有する。また、蒸発のメカニズムが熱的な溶融ではないため、蒸気圧の異なる複数の元素からなる化合物の薄膜を得る場合においても、原料組成と同じ組成の膜が得られ、組成制御性に優れている。さ

らに、高い圧力の反応ガス雰囲気中でも高い運動エネルギーを持って蒸発させることができるため、良質な超電導薄膜を得ることができる。ここで言う良質な超電導薄膜とは、緻密で化学量論組成に極めて近い膜を意味する。

【0022】図1に示す成膜装置（超電導薄膜の製造装置）1は、超電導薄膜の成膜源となるターゲット2が配置された成膜室3を有している。ターゲット2としては目的とする超電導薄膜、例えば酸化物超電導体薄膜と同組成の焼結体が用いられる。具体的なターゲット材料は、円盤状ターゲット2の少なくとも表面に配置されていれればよい。本発明は酸化物超電導体薄膜の成膜に必ずしも限定されるものではないが、Y系に代表される希土類系酸化物超電導体、Bi系酸化物超電導体、Tl系酸化物超電導体、Pb系酸化物超電導体などの酸化物超電導体薄膜を連続成膜する場合に、その特性の向上に寄与するものである。

【0023】上述したようなターゲット2には、図示を省略したレーザー装置からレーザーが照射され、このレーザー照射によりターゲット2から蒸発した粒子によって、基板上に目的とする超電導薄膜、例えば酸化物超電導体薄膜が成膜される。図中4は酸化物超電導体薄膜を成膜する際に、成膜雰囲気中に酸素を供給する酸素供給系である。

【0024】ここで、ターゲット2には0.8J/パルス以下のフルーエンスをもつレーザーを照射することが好ましい。その理由は、これ以上のフルーエンスをもつレーザーを成膜室1内に導入しようとした場合、レーザーを反射させるミラーや導入窓が破壊されるおそれがあるからである。従って、発振されたレーザーのフルーエンスは0.8J/パルス以下、特にミラーや導入窓の寿命を考慮すると0.4J/パルス以下が好ましく、さらに好ましくは0.2J/パルス以下である。

【0025】また、広い面積に成膜するためには、ターゲット2の表面にアスペクト比が10以上のパターンに成形されたビームを照射し、帯状の蒸着領域を得ることが好ましい。例えば、入射方向の幅が1mm、それと垂直方向に10mmの長さをもつようにシリンドリカルレンズを用いて成形したレーザーを固体原料としてのターゲット2に照射すると、ターゲット2から50mm離れた位置において、幅10mm、長さ50mmの蒸着領域が得られる。

【0026】さらに、生産性の向上を図るために、ターゲット2の複数の場所で蒸発させることで蒸着領域を広げることができる。具体的には、円盤状のターゲット2表面に上述したようなレーザーを走査させたり、あるいは同時に複数のレーザーを照射して、ターゲット2の複数の場所で蒸発させる。ターゲット2は一定速度で回転させることが望ましいが、レーザーを走査する場合にはターゲット2の同一線上を端から端まで走査する間だけ回転を止めるように、ステップ的に回転させてもよい。

【0027】これらの場合、初めにレーザーが照射された領域の一部が後の照射領域と重なっている方が、多元系の膜の組成は一定になりやすいので好ましい。すなわち、レーザーのフルーエンスには分布があり、1パルスのレーザーが照射された領域の周辺部分ではフルーエンスが低くなるので、蒸気圧の低い元素が残りやすい。この残留した元素を次のレーザー照射により蒸発させるためには、その領域にしきい値以上のフルーエンスを有するレーザーを照射しなくてはならない。従って、照射領域の一部が重なるようにレーザーを照射することが望ましい。これはターゲット2の回転方向についても同じであるため、照射領域の幅に応じて回転速度を制御することが好ましい。

【0028】一方、レーザー照射領域の面積に対して、蒸着領域は10倍以上に広がるため、大面積に成膜する場合には初めに照射した所から少し離れた位置に次のレーザーを照射する方が有効である。しかし、その場合はターゲット2上にレーザーが照射されない領域ができ、その部分からは蒸発が起こらないために段差ができる。それが蒸発領域を徐々に狭くするため、膜厚の均一性が悪くなるなどの不具合が生じる原因となる。

【0029】このような不具合を防ぐためには、レンズで集光されたレーザーの照射面における長さと同じか、僅かに短い厚さの円盤状ターゲットを1つの回転軸がその中心を通るように一定間隔をもって複数個並べるとよい。これら複数のターゲットに順次あるいは同時にレーザーを照射することで、広い帯状の蒸着領域を得ることができる。

【0030】なお、レーザーを走査するには、レンズに入射させるために用いるミラーを駆動させればよい。その方式は回転運動でも往復運動でもよい。ただし、レーザーの照射パターンの乱れおよびフルーエンスの均一性などを考慮すると、走査できる範囲はあまり広くなく、通常100mm程度である。一方、ビームスプリッターを用いたり、複数のレーザー発振器を用いて複数のターゲットに同時に照射する場合には、蒸着領域をさらに広げることができるのでより好ましい。また、複数の発振器から射出されたレーザーをそれぞれ走査すると、さらに蒸着領域を広げることができる。

【0031】レーザーはレンズで集光して、斜め方向からターゲット2に入射させる。基板が大型化するにつれて、基板面とレーザーの角度は小さくしないと基板にレーザーが当たってしまうので好ましくない。従って、レーザーの照射角度は0度以上20度以下とすることが好ましく、より好ましくは0度以上10度以下、さらに望ましくは0度以上5度以下である。

【0032】この場合、ターゲット2上の基板からの距離が最も短い位置にレーザーを照射することは困難になるので、そこより少し光源に近い位置に照射することになる。従って、蒸発粒子はターゲット面とはほぼ垂直方向

に飛び出すため、基板に対して斜入射する。しかし、それを考慮して基板とターゲット2の相対的な位置を決めれば不都合はなく、均一で特性の良好な膜を得ることができる。

【0033】また、ターゲット2は成膜工程が進むにつれて徐々に細くなるため、長期間使用するとターゲット2と基板の距離が大きくなり、いずれレーザーがあたらなくなる。それを避けるためには、ターゲット2と基板4との距離が常に一定になるような機構を設ければよい。

【0034】上述したようなターゲット2へのレーザー照射に基づいて、蒸発粒子が飛翔する領域が蒸着領域（成膜領域）Aとなる。このようにして得られた蒸着領域A内を通過するように、超電導薄膜が形成される基板5を平行移動させる。図1は長尺なテープ状の基板5に超電導薄膜を連続的に成膜する装置1を示しており、テープ状の基板5は送りロール6から巻取りロール7に巻き取られ、蒸着領域A内を通過するように連続的に平行移動する。このように、成膜装置1は基板5を蒸着領域A内を通過するように平行移動させる手段を有している。

【0035】ここで、蒸着領域Aの周辺部分では蒸発組成がずれている場合があるため、そのような部分を除く手段を設けることが好ましい。例えば、図2に示すように基板5から10mm以下離れた位置に、蒸着面積の60～90%の面積を有する開口部を設けたマスクプレート8を配置することによって、蒸着領域Aを良好な蒸発組成を有する部分のみに規定することができる。なお、基板5とマスクプレート8との距離を例えば5mm以下まで近づけると、ヒータパワーが同じでもプレート8からの反射で蒸着直前の基板5の温度が蒸着領域A内の基板温度より高くなる。

【0036】基板5の形状は、図1に示したような長尺なテープ状基板に限られるものではなく、一般的な直方体形状の基板であってもよいし、また円盤状の基板などを用いることも可能である。いずれにしても、蒸着領域A内を通過するように基板5を平行移動させ、その間に基板5上に酸化物超電導体薄膜などの超電導薄膜が成膜される。

【0037】ここで、基板5の移動方向はその形状などに応じて適宜決定される。例えば、幅が10mm程度の長尺なテープ状基板5の場合には、ターゲット2の回転軸と同じ方向、すなわち蒸着領域の長手方向に移動させる。移動速度は蒸着領域の長さや所望の膜厚によって決定される。

【0038】また、細長い基板で長さが蒸着領域の長さより長い場合は、蒸着領域の長手方向に移動させてもよいし、横切るように移動させてもよい。この場合には、複数本並べて移動させて成膜すると効率が良い。一方、蒸着領域の長さより短い場合には、基板の長手方向と蒸

着領域の長手方向が一致するように、蒸着領域内で停止させて所望の厚さの膜を成膜した後、ターゲットの回転軸に対して垂直方向に移動させてもよい。

【0039】比較的小型の円盤状基板に成膜する場合には、基板面全体が蒸着領域を横切るように平行移動させる。基板の大きさによっては、複数枚を一行にならべて成膜すると効率が良い。この際、各々の基板を自転させると、面内に均等に順次積層されるので、特に厚くつける場合に適している。また、このような基板を自転させながらターゲットの回転軸と同じ方向に移動させてもよい。ただし、基板の中心はレーザーが照射されるターゲット面の鉛直上方からずれていてはならない。そうしないと基板の中心が蒸着領域の中心を通過し、基板の中心の膜厚が厚くなるので好ましくない。

【0040】また、蒸着領域の長さが基板の半径と同程度の場合は、自転させずに平行移動させて基板の半分に一旦成膜し、そこで半回転させてさらに逆方向に平行移動させながら成膜してもよい。このような成膜過程を適用することによって、大きな基板に対しても超電導薄膜を一様に成膜することが可能となる。

【0041】上述したような基板5の表面に例えば酸化物質超電導体薄膜を成膜する場合、蒸着時の基板5の温度、すなわち蒸着領域Aに位置している基板5の温度は、例えば600～850℃程度に加熱されていなければならない。このため、基板5の走行路の上方側には基板5を加熱するための手段が配置されている。

【0042】ここで、通常基板5の加熱はヒータで加熱された部材に接触させて行うことが一般的であるが、基板5を平行移動させる場合、この方法では常に一定の温度に保つことは困難である。すなわち、上記したような高い温度域では、接触している場所と僅かでも離れた場所では大きく温度が異なるからである。

【0043】そこで、基板5の走行路の上方側において、例えば基板5から1～5mm程度離れた位置に加熱部材9を配置すると共に、その上方にヒータ10を設置している。基板5はヒータ10で加熱された加熱部材9からの輻射熱によって、上記したような所定の温度まで加熱される。すなわち、蒸着領域Aに位置している基板5は、加熱部材9と非接触で所定の温度まで加熱される。例えば、加熱部材9をランプヒータ10により950℃に加熱することによって、これからの輻射熱により基板5を700℃まで加熱することができる。

【0044】また、蒸着領域Aに位置する基板5の加熱を非接触で実現した上で、基板5の平行移動（走行）を安定して維持するために、加熱部材9の両端が蒸着領域Aから外れるように設置し、この蒸着領域Aから外れた加熱部材9の両端にローラー11のような支持部材をそれぞれ設けている。基板5はローラー11と接触して支持されており、これにより蒸着領域Aにおいて加熱部材9との非接触での加熱および基板5の安定した平行移動

(走行)を実現することが可能となる。この際、ローラー 11 の径を適宜選択することによって、基板 5 と加熱部材 9 との距離を例えば 1～5mm 程度に制御することができる。

【0045】上記したように、基板 5 を加熱部材 9 から輻射熱で加熱することによって、すなわち蒸着領域 A 内では加熱部材 9 と非接触で加熱することによって、平行移動させる基板 5 の温度を安定してかつ均一に所定の成膜温度に保つことができる。この際、蒸着領域 A から外れた位置に設けたローラー 11 で基板を支持することによって、基板 5 の平行移動（走行）を安定して維持することができる。

【0046】さらに、長尺なテープ状基板 5 を 2 つのローラー 11 で支持する場合、ローラー 11 がヒータ 10 から遠く離れた位置にあると、例えば Ag のように熱伝導が良好な材料では熱が逃げやすく、加熱領域をかなり広くしなくてはならない。そこで、蒸着領域 A から外れた位置に設けたローラー 11 についても、例えば蒸着領域 A 内における基板 5 の温度の 0.5 倍以上 1.3 倍以下の温度に加熱する。

【0047】このように、蒸着領域 A から外れた位置に設けたローラー 11 を加熱することによって、基板 5 自体の熱伝導による熱の逃げを抑制することができ、加熱領域を適切な範囲に設定することができる。ここで、ローラー 11 の温度が蒸着領域 A 内における基板 5 の温度の 0.5 倍未満であると、熱の逃げを十分に抑制することができず、一方 1.3 倍を超えると基板 5 に変質が生じるなどして、超電導薄膜の特性低下原因となる。蒸着領域 A から外れた位置に設けたローラー 11 の加熱は、後述する予備加熱や後加熱を適用する場合においても効果的である。

【0048】上述したように、基板 5 は蒸着領域 A で所定の温度、すなわち基板 5 と超電導薄膜の材料によって決まる所定の温度に加熱された状態で、ターゲット 2 から蒸発した粒子が連続的に被着され、超電導薄膜として *

*酸化物超電導体薄膜 12 が成膜される。

【0049】蒸着領域 A において、基板 5 には所定の温度に加熱された状態で酸化物超電導体薄膜 12 が成膜されるが、蒸着領域 A における基板 5 の温度を安定化させる上で、蒸着される以前の基板 5 の温度を、蒸着時の温度の 0.8 倍以上 1.3 倍以下の温度に保つことが望ましい。そこで、基板 5 の移動方向に対して蒸着領域 A の上流側に予備加熱領域 B が設けられている。予備加熱領域 B は蒸着領域 A と同様に、ヒータ 10 で加熱された加熱部材 9 からの輻射熱により基板 5 を加熱するように構成されている。

【0050】予備加熱領域 B においては、基板 5 を蒸着領域 A 内における基板 5 の温度の 0.8 倍以上 1.3 倍以下の温度に加熱することが好ましい。実験結果を表 1 に示すが、例えば基板 5 として Ag テープを用いて Y 系酸化物超電導体を成膜する場合には、蒸着時の温度の 0.8 倍から 1.1 倍程度の温度に保つことが好ましい。これ以上の温度で酸素雰囲気中に長時間晒されると、Ag の蒸発量が多くなり表面が粗くなるため、良質な酸化物超電導体薄膜を得ることができなくなる。なお、予備加熱領域 B での温度が蒸着時の温度の 0.8 倍未満の場合には、予備加熱効果が十分に得られない。

【0051】一方、 LaAlO_3 などの Y 系超電導体と格子定数は近いが、それより格子定数が短い材料の基板 5 を用いる場合には、特に成膜初期の基板温度を高めにしておくことと配向性のよい酸化物超電導体の c 軸配向膜が得られる。従って、基板 5 は蒸着領域 A に差し掛かる前に、すなわち予備加熱領域 B において蒸着時の温度の 1.1 倍から 1.3 倍の温度に加熱しておくことが好ましい。

なお、予備加熱領域 B で蒸着時の温度の 1.3 倍を超える温度まで加熱すると、蒸着時の温度が高くなりすぎて良質な酸化物超電導体薄膜が得られなくなる。

【0052】

【表 1】

基板	基板温度 Ts (°C)	予備加熱領域の温度 (蒸着直前の温度)						
		0.6×Ts	0.8×Ts	1.0×Ts	1.1×Ts	1.2×Ts	1.3×Ts	1.4×Ts
Ag	700	△	○	◎	◎	×	×	×
SrTiO_3	750	×	△	○	◎	◎	○	×
LaAlO_3	780	×	×	△	○	◎	◎	△

◎：良好な c 軸配向膜 △：弱い c 軸配向膜 (a 軸配向粒が混在する)

○：c 軸配向膜 ×：無配向または a 軸配向

蒸着領域 A および予備加熱領域 B における基板 5 の温度制御は、例えば図 3 に示すように、加熱部材 9 の裏側に

設置するランプヒータ 10 の数を適宜設定したり、あるいはランプヒータ 10 に投入するパワーを制御すること

により実現することができる。なお、後述する後加熱工程Cについても同様である。

【0053】図3では各領域A、B、C毎にヒータ電源13a、13b、13cを設けると共に、各領域A、B、Cの温度を熱伝対14でそれぞれ測定し、これらの温度をヒータ電源13a、13b、13cにフィードバックする構成としている。加熱部材9の両端に配置したローラー11は、前述したように、蒸着領域A内における基板5の温度の0.5倍以上1.3倍以下の温度に加熱されており、これにより予備加熱領域Bの温度を安定して保つことができる。後述する後加熱工程Cについても同様である。

【0054】また、予備加熱する領域も重要であり、予備加熱領域Bは基板5の移動速度と蒸着領域Aを通過するのに要する時間との積によって決まる距離の0.5倍以上20倍以下とすることが好ましい。

【0055】例えば、酸化物のように熱伝導の低い基板5を用いる場合には、予備加熱領域Bは比較的狭くてよく、基板5の移動速度と蒸着領域Aを通過するのに要する時間との積によって決まる距離の0.5倍以上5倍以下とすることが好ましい。この範囲以下の場合には、基板5の一部だけが局所的に加熱されるため、割れなどが生じるおそれがある。また、この範囲を超えて加熱するこ*

*とはヒータ電力の無駄であるばかりでなく、装置全体の温度が高くなり、特に基板5やターゲット2の駆動機構に悪影響を及ぼす。さらに、ターゲット2の温度も高くなり、酸素が抜けて最悪の場合にはヒートショックで割れることがある。

【0056】一方、Agなどのように良熱伝導性の基板5を用いる場合には、予備加熱領域Bを広く設定する必要があり、基板5の移動速度と蒸着領域Aを通過するのに要する時間との積によって決まる距離の5倍以上20倍以下とすることが望ましい。詳細な実験結果を表2に示すが、その原因は以下のように解析される。

【0057】加熱により多結晶のAgは再結晶するが、この再結晶は予備加熱領域Bを通過する間にほぼ終わり、かつ適度にAgが蒸発して膜成長に適した表面が現れる。しかし、予備加熱領域Bの距離あるいは時間が短いと再結晶が十分でなく、成膜中にAg原子の表面拡散が起こり、さらに蒸発速度は加熱初期において速いため、良質な酸化物超電導体薄膜が得られない。また、予備加熱領域Bが長すぎると蒸発量が多くなり、表面の平滑性が損なわれてしまう。

【0058】

【表2】

Agテープの 移動速度 V	時間 t	予備加熱領域							
		4vt	5vt	8vt	10vt	15vt	20vt	25vt	30vt
0.3m/h	10min	×	○	◎	◎	◎	◎	○	×
0.5m/h	10min	×	○	◎	◎	◎	◎	○	×
0.3m/h	20min	△	◎	◎	◎	◎	○	△	×
0.5m/h	20min	△	◎	◎	◎	◎	○	△	×

◎：良好なc軸配向膜

△：弱いc軸配向膜

○：c軸配向膜

×：無配向

本発明においては、基板5の移動速度も重要であり、基板5は0.2m/h以上の速度で移動させることが好ましい。通常の成膜は基板が一定温度になった後、シャッターを開けて基板全面に同時に成膜を開始するが、本発明においては基板5を一方方向に連続移動させ、限られた蒸着領域Aだけで成膜するため、移動速度が重要なパラメータとなる。実験結果を表3に示すが、基板5の移動速度が0.2m/h未満の場合には、狭い面積において局所的に酸化物超電導体膜が成長するため、長手方向において結晶のつながりが悪くなりやすい。なお、表3は予備加熱領域を、Agでは基板5の移動速度と蒸着領域Aを通過するのに要する時間との積によって決まる距離の10倍、S r

TiO₃では2倍とした際の結果である。

【0059】また、Agテープに成膜する場合、Agが蒸発するために高速成膜が必要である。蒸着領域Aを規定するマスクがあっても、回り込む粒子が基板5の先端付近に付着する。その量は少ないため、基板面前面を覆うことはなく、島状に膜が成長する。その際、膜の無い領域からはAgが蒸発するので、そこに成膜すると成長面は異なり、結晶の面内方向におけるつながりは悪くなる。このような理由から、0.2m/hより遅い移動速度で成膜すると、酸化物超電導体薄膜12の臨界電流密度J_cが低下する。

【0060】

【表 3】

基板	酸化物超電導体膜の J_c (A/cm^2)					
	移動速度					
	0.05m/h	0.1m/h	0.2m/h	0.3m/h	0.5m/h	1.0m/h
Ag	0	1×10^2	5×10^4	1×10^5	2×10^5	2×10^5
SrTiO ₃	5×10^4	5×10^4	1×10^6	2×10^6	2×10^6	2×10^6

上述したように、平行移動させる基板 5 を予備加熱領域 B で所定の温度に加熱した後、蒸着領域 A 内で所定の温度に加熱された基板 5 上に蒸着することによって、良質な酸化物超電導体薄膜 12 を連続的に成膜することができるが、酸化物超電導体薄膜 12 の超電導特性を高めるためには、成膜後の冷却速度とその過程において酸素を富化することが重要である。

【0061】このようなことから、基板 5 の移動方向に対して蒸着領域 A の下流側では、基板 5 の移動速度と蒸着領域 A を通過するのに要する時間との積によって決まる距離の 0.5 倍以上 20 倍以下の範囲において、蒸着後の基板 5 の温度を蒸着時の基板温度の 0.4 倍以上 0.9 倍以下の温度に保つことが望ましい。そこで、基板 5 の移動方向に対して蒸着領域 A の下流側に後加熱領域 C が設けられている。後加熱領域 C は予備加熱領域 B や蒸着領域 *

*A と同様に、ヒータ 10 で加熱された加熱部材 9 からの輻射熱により基板 5 を加熱するように構成されている。

【0062】後加熱領域 C においては、基板 5 を蒸着領域 A 内における基板 5 の温度の 0.4 倍以上 0.9 倍以下の温度に加熱することが好ましい。実験結果を表 4 に示すが、後加熱温度が蒸着時の基板温度の 0.4 倍未満であると、酸素の供給が不足して臨界電流密度 J_c 。などが劣化し、一方 0.9 倍を超えると冷却効果が低下して臨界電流密度 J_c 。などが劣化する。後加熱領域 C の距離についても、上記した範囲を超えると臨界電流密度 J_c 。などが低下する。なお、後加熱領域 C が狭い場合には温度を高め設定することが好ましく、一方広い場合には温度は低くてもよい。

【0063】

【表 4】

保持温度	移動速度 v	時間 t	後加熱領域							
			0.4vt	0.5vt	1.0vt	5vt	10vt	15vt	20vt	25vt
0.3×Ts	0.1m/h	20min	×	×	×	×	×	×	△	△
0.4×Ts	0.1m/h	20min	×	△	△	○	○	○	○	△
0.6×Ts	0.1m/h	20min	△	○	○	○	◎	◎	◎	△
0.8×Ts	0.1m/h	20min	△	○	○	◎	◎	◎	○	×
0.9×Ts	0.1m/h	20min	△	○	◎	◎	◎	○	○	×
1.0×Ts	0.1m/h	20min	○	○	×	×	×	×	×	×

◎ : $J_c > 10^5 A/cm^2$

△ : $10^4 A/cm^2 > J_c > 10^3 A/cm^2$

○ : $10^5 A/cm^2 > J_c > 10^4 A/cm^2$

× : $10^3 A/cm^2 > J_c$

上述した各領域 A、B、C の代表的な条件を挙げると、例えば長尺な Ag テープを基板 5 として用いる場合、蒸着領域 A 内の基板温度が 700℃ とすると、図 4 に示すように、予備加熱領域 B では 560～700℃ の温度で 30～60 分程度加熱し、後加熱領域 C では 300～600℃ 程度の温度に保つ。このような条件下で酸化物超電導体薄膜 12 を平行移動する基板 5 上に成膜することによって、良質

でかつ超電導特性に優れる酸化物超電導体薄膜 12 を連続的に得ることが可能となる。

【0064】基板 5 の後加熱に関しては、酸素分圧が蒸着領域 A の 2 倍以上 100 倍以下の領域を通過させるとより一層超電導特性を向上させることができる。そのため、例えば Ag テープのような長尺な基板 5 については、図 5 に示すように、断面積が 1/10 程度になるよう開

口部を絞った石英管 15 の中に酸素を流しながら、その中を通過させることが好ましい。なお、この石英管 15 内の未反応酸素を成膜に使用してもよい。また、ウェハー状の基板の場合には、酸素を流した狭い空間あるいはサブチャンバに移動させる。このようにして、成膜後の酸素富化を行うことができる。

【0065】さらに、上記した成膜後の酸素富化の際に、酸素を高周波電力、マイクロ波電力、あるいは直流電力により活性化するとより大きな効果が得られる。図 6 は高周波電力で石英管 15 内の酸素を活性化する場合の一構成例を示す図である。同図において、16 は高周波コイル、17 はマッチングボックス、18 は高周波電源（例えば 13.56MHz）、19 は絶縁物、20 は接地シールドである。

【0066】この場合には、蒸着領域 A の酸素分圧と同等であっても十分に酸素を富化することができる。酸素分圧が 0.1Torr 以下の場合には、マイクロ波を使うとプラズマが発生しやすく、0.1Torr 以上 1Torr 以下の場合には高周波が適している。また、これ以上では直流電力によるプラズマあるいは無声放電によるオゾン化が有効である。

【0067】また、上述した予備加熱領域 B および後加熱領域 C の温度保持に関しては、例えば図 3 に示したように、加熱部材 9 の両端に配置したローラー 11 を、蒸着領域 A 内における基板 5 の温度の 0.5 倍以上 1.3 倍以下（後加熱領域 C 側については 0.4 倍以上 0.9 倍以下とすることが好ましい）に加熱することによって、それぞれの領域 B、C の温度を安定して保つことができる。

【0068】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0069】実施例 1

図 1 に示すように、ロール 6 に巻いた幅 20mm の Ag テープ 5 をもう一方のロール 7 に巻取ることによって、0.3m/h の速度で連続的に平行移動させた。同時にランプヒータ 10 により加熱部材 9 を 950℃ に加熱し、この加熱部材からの輻射熱により蒸着領域 A に位置する Ag テープ 5 を 700℃ に加熱した。蒸着領域 A を通過する時間は約 20 分であった。

【0070】なお、Ag テープ 5 が直接加熱部材 9 と接触しないように、加熱部材 9 をその両端が蒸着領域 A から外れた位置にくるように設置し、これら両端にそれぞれ取り付けられたローラー 11 に Ag テープ 5 の裏面を接触させた。この際、ローラー 11 の径を適宜選択することによって、加熱部材 9 から Ag テープ 5 までの距離を 1～5mm 程度離れた。

【0071】また、図 4 に示すように、Ag テープ 5 の移動方向に対して蒸着領域 A の上流側 0.1m の範囲を予備加熱領域 B とし、この予備加熱領域 B に位置する Ag テープ 5 を 600～700℃ に加熱した。一方、Ag テープ 5

の移動方向に対して蒸着領域 A の下流側 0.2m の範囲を後加熱領域 C とし、この後加熱領域 C に位置する Ag テープ 5 の温度を 400～600℃ に保持した。

【0072】そして、酸素を 100SCCM の一定流量で流し、成膜室 3 内の圧力が 0.5Torr になるようにポンプで排気しながら、Y、Ba、Cu からなる化合物を少なくとも表面に配した直径 50mm、厚さ 10mm の円盤状ターゲットの側面に、平均のフルエンスが 1.2J/cm²、幅 1mm、長さ 10mm のパターンをレーザーを繰り返し周波数 200Hz で照射して YBCO 酸化物超電導体薄膜を成膜した。このとき、ブルームの外周近くでは組成がずれるので、その影響を避けるため蒸着領域を規定するマスクをターゲットとテープとの間に設置した。

【0073】このようにして、厚さ 1μm の YBCO 膜を連続的に成膜したテープ線材を得た。得られた YBCO 膜は厚さが均一で、臨界温度 85K、臨界電流密度 1×10⁵A/cm² 以上の特性を有していた。

【0074】実施例 2

実施例 1 と同様に成膜した後、図 5 に示したように先端を細く絞った石英管 15 内を通過させてロールで巻き取った。成膜に必要な酸素は、この石英管 15 の一方に取り付けた図示しないガス導入口から取り入れた。このようにすると成膜チャンバ内の圧力は 0.5Torr であるが、石英管 15 内の圧力は約 1Torr になる。このようにして得られた YBCO 膜は、臨界温度 88K、臨界電流密度 2×10⁵A/cm² 以上の特性を有していた。

【0075】実施例 3

実施例 1 と同様に成膜した後、温度を保持する際にテープにプラズマで励起した活性酸素を供給した。具体的には、図 6 に示したように石英管 15 の周りに導電性材料からなるコイル 16 を巻き、これに 13.56MHz の高周波電力を供給した。ただし、成膜チャンバの圧力が 0.5Torr 程度の場合、コイル 16 の外側でプラズマが発生しやすい。それを避けるためには、図 6 に示したように、コイル 16 を絶縁体 19 で外包し、さらに接地された導電性チューブ 20 でシールドする。このようにすると、テープ 5 が通過する空間内にプラズマを発生させることができる。このようにして、臨界温度 90K、臨界電流密度 4×10⁵A/cm² 以上の特性を有する YBCO 膜が得られた。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の超電導薄膜の製造方法によれば、例えば長尺な基体上に良質な超電導薄膜を連続的にかつ安定して成膜することが可能になる。従って、超電導薄膜の成膜効率を大幅に向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の超電導薄膜の製造方法をレーザー蒸着を利用した超電導薄膜の成膜装置に適用した一実施形態の概略構成を示す図である。

【図2】 図1に示す成膜装置の蒸着領域を規定するためのマスクプレートの配置状態を示す斜視図である。

【図3】 図1に示す成膜装置の加熱手段の部分を示す図である。

【図4】 本発明の超電導薄膜の製造方法における予備加熱領域、蒸着領域および後加熱領域の温度の一例を示す図である。

【図5】 図1に示す成膜装置の後加熱領域の一構成例を示す図である。

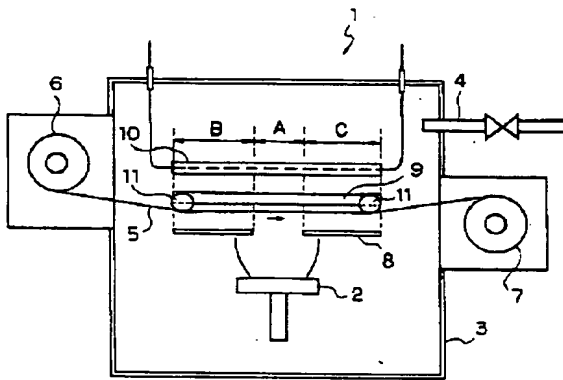
【図6】 図1に示す成膜装置の後加熱領域の他の構成 10

例を示す図である。

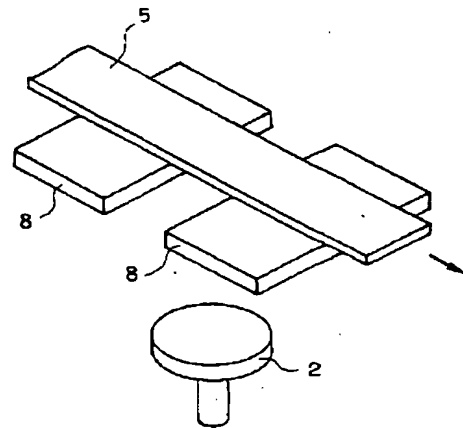
【符号の説明】

- 1 ……成膜装置
- 2 ……ターゲット
- 5 ……基板
- 9 ……加熱部材
- 10 ……ヒータ
- 11 ……ローラー
- 12 ……酸化物超電導体薄膜

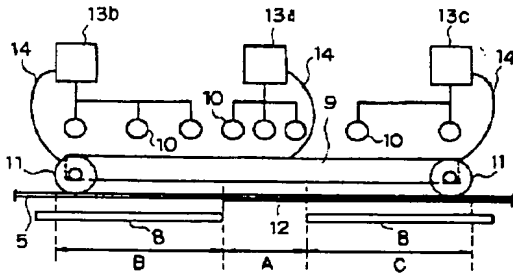
【図1】



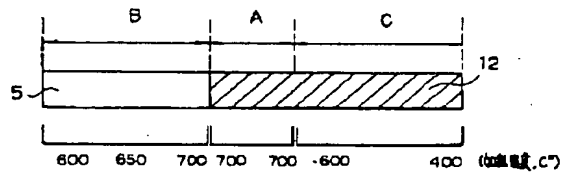
【図2】



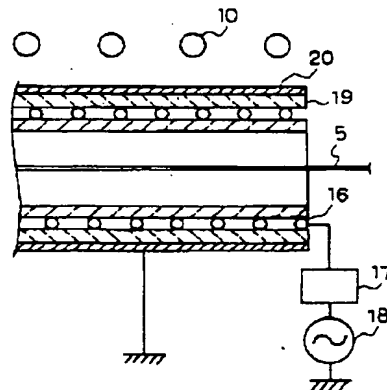
【図3】



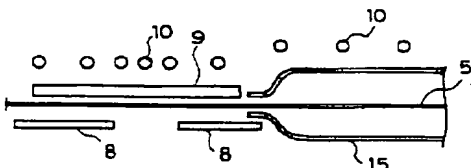
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H 0 1 L 39/24

識別記号

Z A A

F I

H 0 1 L 39/24

ターミナル (参考)

Z A A Z

F ターム (参考) 4G047 JA05 JC02 KD10 KE02 KG01
 LA06 LB01 LB10
 4K029 AA02 AA25 BA50 BB03 BC04
 DB07 DB20 HA01 JA10 KA03
 4M113 AD36 BA04 BA29 CA32 CA34
 CA35 CA36 CA44
 5G321 AA04 BA07 CA18 CA21 CA27
 DB34 DB37 DB44